

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-269614

(43)Date of publication of application : 14.10.1997

(51)Int.CI.

G03G 9/113  
G03G 9/10

(21)Application number : 08-078503

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 01.04.1996

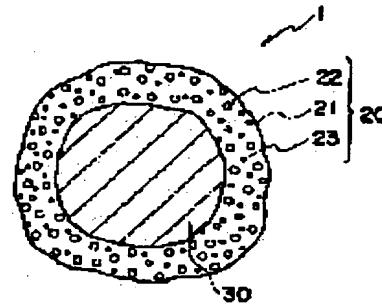
(72)Inventor : YOSHINO SUSUMU  
INOUE TOSHIMOTO  
OOISHI KAORI  
TAKAGI SHINPEI  
TAKAHASHI SAKON  
MIZUTANI NORIYUKI

**(54) CARRIER FOR ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER, ITS PRODUCTION, ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER, IMAGE FORMING METHOD AND IMAGE FORMING DEVICE**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a carrier for electrostatic latent image developer having such a structure that shows excellent ability to give proper and stable electrification property to a toner and durability to maintain its property for a long time and that can prevent spent due to the toner on the carrier surface for a long time, and to provide techniques relating to the carrier.

**SOLUTION:** This carrier has a resin-coated layer 20 on a core material 30. The resin coating layer contains dispersion of resin fine particles 22 and a conductive fine powder 23 in a matrix resin 21. The carrier is prepared by supplying the source material in a solvent which dissolves the matrix resin but does not dissolve the resin fine particles so as to disperse the resin fine particles, applying the obtd. soln. on the core material, and then removing the solvent. By using a developer comprising this carrier and a toner, a picture image of high quality can be formed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2998633  
[Date of registration] 05.11.1999  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第2998633号  
(P2998633)

(45)発行日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(24)登録日 平成11年11月5日(1999.11.5)

(51)Int.Cl.  
G 0 3 G 9/113  
9/087  
9/10

識別記号

F I  
G 0 3 G 9/10  
3 5 1  
3 6 1  
3 6 2  
3 3 1  
9/08

請求項の数14(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平8-78503  
 (22)出願日 平成8年4月1日(1996.4.1)  
 (65)公開番号 特開平9-269614  
 (43)公開日 平成9年10月14日(1997.10.14)  
 (54)審査請求日 平成9年10月2日(1997.10.2)

(73)特許権者 000005496  
 富士ゼロックス株式会社  
 東京都港区赤坂二丁目17番22号  
 (72)発明者 吉野 進  
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼ  
 ロックス株式会社内  
 (72)発明者 井上 敏司  
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼ  
 ロックス株式会社内  
 (72)発明者 大石 かおり  
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼ  
 ロックス株式会社内  
 (74)代理人 100079049  
 弁理士 中島 淳 (外3名)  
 審査官 木村 史郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電潜像現像剤用キャリア、その製造方法、静電潜像現像剤、画像形成方法及び画像形成装置

1

## (57)【特許請求の範囲】

【請求項1】マトリックス樹脂中にトナーに負帯電性を付与する架橋樹脂微粒子と導電性微粉末とを分散含有せしめた樹脂被覆層を、芯材上有することを特徴とする静電潜像現像剤用キャリア。

【請求項2】架橋樹脂微粒子が被覆層形成用溶媒に実質的に溶けない樹脂微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤用キャリア。

【請求項3】架橋樹脂微粒子が平均粒子径0.1乃至2 $\mu$ mである請求項1または請求項2に記載の静電潜像現像剤用キャリア。

【請求項4】架橋樹脂微粒子の個数平均粒子径をd<sub>50</sub>としたときに、粒度分布が、1/2×d<sub>50</sub>以下の粒子の割合及び2×d<sub>50</sub>以上の粒子の割合がそれぞれ20個数%以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項3の

2

いずれかに記載の静電潜像現像剤用キャリア。

【請求項5】樹脂被覆層の平均厚さが0.1乃至1.0 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤用キャリア。

【請求項6】導電性微粉末が10<sup>10</sup> $\Omega$ cm以下の抵抗値を有し、平均粒径が0.1 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像用キャリア。

【請求項7】マトリックス樹脂の臨界表面張力が3.5dynes/cm以下であることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤用キャリア。

【請求項8】架橋樹脂微粒子が窒素原子を有する樹脂からなることを特徴とする請求項1に記載の静電潜像現像剤用キャリア。

【請求項9】マトリックス樹脂中にトナーに負帯電性を付与する架橋樹脂微粒子と導電性微粉末とを含有せしめ

10

た樹脂被覆層を、芯材上有する静電潜像現像剤用キャリアと負帯電性トナーとからなることを特徴とする静電潜像現像剤。

【請求項10】 トナーの結着樹脂として線状ポリエステルを含有することを特徴とする請求項9に記載の静電潜像現像剤。

【請求項11】 マトリックス樹脂は溶解するが樹脂微粒子は溶解しない性質を少なくとも有する溶媒に、マトリックス樹脂、負帯電性を付与する架橋樹脂微粒子、導電性微粉末を入れ、架橋樹脂微粒子が分散した状態の樹脂被覆層形成用原料溶液を調製する工程と、その溶液を芯材上に適用し、溶媒を除去する工程とを有する静電潜像現像剤用キャリアの製造方法。

【請求項12】 導電性微粉末も溶媒中に分散している樹脂被覆層形成用原料溶液を調製することを特徴とする請求項11に記載の静電潜像現像剤用キャリアの製造方法。

【請求項13】 現像剤担持体上の、トナーとキャリアとを含む現像剤層を用いて、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する画像形成方法において、該キャリアとして、マトリックス樹脂中に負帯電性を付与する架橋樹脂微粒子と、導電性微粉末とを分散含有せしめた樹脂被覆層を、芯材上有するキャリアを用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項14】 現像剤担持体上の、トナーとキャリアとを含む現像剤層を用いて、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する画像形成装置において、該キャリアが、マトリックス樹脂中に負帯電性を付与する架橋樹脂微粒子と、導電性微粉末とを分散含有せしめた樹脂被覆層を、芯材上有するキャリアであることを特徴とする画像形成装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法において静電潜像を現像するために使用される静電潜像現像用キャリア、その製造方法、静電潜像現像剤、画像形成方法及び画像形成装置に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法においては、感光体や静電記録体上有する手段を用いて静電潜像を形成し、この静電潜像にトナーと呼ばれる検電性微粒子を付着させて、静電潜像を現像する方法が一般的に使用されている。この現像に際しては、キャリアと呼ばれる担体粒子をトナー粒子と混合し、両者を相互に摩擦帶電させて、トナーに適定量の正または負の電荷を付与している。

【0003】 キャリアは、一般に表面に被膜層を有する被膜キャリアと、表面に被膜層を有しない非被膜キャリアとに大別されるが、現像剤寿命等を考慮した場合には、被膜キャリアの方が優れていることから、種々のタイプの被膜キャリアが開発され、かつ実用化されてい

る。被膜キャリアに要求される特性は種々あるが、トナーに適切な帶電性（電荷量や電荷分布）を安定して付与することや、その適切且つ安定な帶電性を長期にわたって維持することが求められる。この為には、キャリアが好適な電気的性質を有し、また、湿度や温度等の環境変化に対する耐性、耐衝撃性、耐摩擦性が高く長期的に帶電性付与能が変化しないことが重要であり、種々の被膜キャリアが提案されている。

【0004】 このような課題の幾つかを解決するものとして、特開昭61-80161号公報、同61-80162号公報、同61-80163号公報には、含窒素フッ素化アルキル（メタ）アクリレートとビニル系モノマーとの共重合体や、フッ素化アルキル（メタ）アクリレートと含窒素ビニル系モノマーとの共重合体をキャリア芯材表面に被膜することにより、比較的長寿命の被膜キャリアを得ることが記載されている。

【0005】 また、特開平1-118150号公報にはポリアミド樹脂、同2-79862号公報にはメラミン樹脂をキャリア芯材表面に被膜し、更に硬化して、比較的硬い被膜をもつ被膜キャリアを得ることが記載されている。

##### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のいずれの方法も、キャリアの材料選定に特徴を有しており、それとは異なる観点から、前記欠点を改善できる技術が求められている。

【0007】 従って、キャリアを構造的に改善して、帶電性付与能を更に改善し、しかもそれを長期にわたって維持することが期待される。

【0008】 また、前記のような従来の被覆キャリアでは、トナー成分のキャリア表面への汚染（スペント）が防止しきれず、満足なものとなっていない。つまり、キャリアは、トナーの運搬機能と同時に、トナーに電荷を長期に渡って安定して付与する機能が要求されるが、キャリア表面がトナーによって汚染されていき、後者の機能が有効に働かなくなる。

【0009】 このようなスペントを防止するためには、特開昭60-186844号公報に記載されているようなシリコーン樹脂、特開昭64-13560号公報に記載されているようなフッ素系樹脂を用いるのが好適である。しかし、これらの樹脂を前記重合体や樹脂と同時に用いて、キャリア芯材表面を被膜しても、被膜層の上層にはシリコーン樹脂、フッ素系樹脂が多く存在するので、このキャリアを用いた長期使用に際してキャリア表面から被膜が磨耗していき、やがてシリコーン樹脂、フッ素系樹脂は失われて、長期的には、やはりスペント防止は十分ではなくしていく。従って、この点からも、キャリアの構造的改善が期待される。

【0010】 なお、以上で記述したキャリアの欠点に関連して、使用する樹脂の選定にやはり特徴を有するが、

その樹脂を特定種類には限定していないキャリアが、特開平1-105264号公報に開示されている。これは、非相溶の複数樹脂と、導電性微粉末とを被覆層に含有するキャリアである。しかし、この技術も、前記各種の課題を十分に解決しているとは言い難い。

【0011】かくして、本発明の第1の目的は、トナーへの適切且つ安定な帯電性を付与する能力に優れ、またそれを長期にわたって維持することが可能な耐久性を有する構造であって、しかもキャリア表面のトナーによるスペントが長期的に防止可能な構造を備えた静電潜像現像用キャリアを提供することにある。

【0012】本発明の第2の目的は、そのようなキャリアの好適な製造方法を提供することにある。

【0013】本発明の第3の目的は、そのようなキャリアを利用した静電潜像現像剤を提供することにある。

【0014】本発明の第4の目的は、そのようなキャリアを利用し、高品質な画像を形成可能な画像形成方法を提供することにある。

【0015】本発明の第5の目的は、そのようなキャリアを要素とした画像形成装置を提供することにある。

#### 【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来の技術における上述のような欠点を改善すべく、主に静電潜像現像用キャリアを、今までとは異なる観点から、鋭意研究し、検討した結果、以下の構成を採用することにより、上記の課題の解決に成功した。

【0017】即ち、上記第1の目的を達成可能な、本発明の静電潜像現像剤用キャリアは、マトリックス樹脂中に負帯電性を付与する架橋樹脂微粒子と、導電性微粉末とを分散含有せしめた樹脂被覆層を、芯材上有する静電潜像現像剤用キャリアである。

【0018】このキャリアによれば、樹脂被覆層は、マトリックス樹脂と負帯電性を付与する架橋樹脂微粒子という構造が異なるものを構成要素とするので、また、その両材料を適切に選定することが可能なので、その一方によって、安定な帯電性付与能、機械的な強度、スペント防止性の1ないし2を向上させ、他方によって、残りを向上させることが可能となる。例えば、負帯電性を付与する架橋樹脂微粒子によって、安定な帯電性付与能と機械的な強度とを向上し、マトリックス樹脂によって、十分なスペント防止機能を発揮することができる。

【0019】しかも、負帯電性を付与する架橋樹脂微粒子を、マトリックス樹脂中に均一に分散させることができ、トナーへの帯電性付与能や、スペント防止機能を安定的に発揮するのに適している。また、この均一分散によって、被膜層が長時間の使用によってその表面から磨耗していくても、未使用時と同様な表面組成を保つことができ、上記安定な帯電性付与能や、安定なスペント防止機能を維持することが可能である。

【0020】更に、導電性微粉末が含まれているので、

キャリアの電気的な性能を、より望ましいものに制御可能である。

【0021】上記第2の目的を達成可能な、本発明の静電潜像現像剤用キャリアの製造方法は、マトリックス樹脂は溶解するが樹脂微粒子は溶解しない性質（この性質は、製造時の条件で満たされればよい）を少なくとも有する溶媒に、マトリックス樹脂、負帯電性を付与する架橋樹脂微粒子、導電性微粉末を入れて、樹脂微粒子が分散した状態の樹脂被覆層形成用原料溶液を調製する工程と、その溶液を芯材上に適用し、溶媒を除去する工程とを有する。

【0022】この製造方法によれば、負帯電性を付与する架橋樹脂微粒子が樹脂被覆層に均一に分散したキャリアが容易に製造可能である。

【0023】上記第3の目的を達成可能な本発明の静電潜像現像剤は、上記キャリアと、トナーとからなる静電潜像現像剤である。

【0024】上記第4の目的を達成可能な本発明の画像形成方法は、現像剤担持体上の、トナーとキャリアとを含む現像剤層を用いて、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する画像形成方法において、該キャリアとして、マトリックス樹脂中に負帯電性を付与する架橋樹脂微粒子と、導電性微粉末とを分散含有せしめた樹脂被覆層を、芯材上有するキャリアを用いることを特徴とする。

【0025】上記第5の目的を達成可能な本発明の画像形成装置は、現像剤担持体上の、トナーとキャリアとを含む現像剤層を用いて、静電潜像担持体上の静電潜像を現像する画像形成装置において、該キャリアが、マトリックス樹脂中に負帯電性を付与する架橋樹脂微粒子と、導電性微粉末とを分散含有せしめた樹脂被覆層を、芯材上有するキャリアであることを特徴とする。

【0026】上記静電潜像現像剤、画像形成方法、画像形成装置によれば、長期にわたって、高い品質の画像が得られる。

#### 【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、実施の形態によって、より詳細に説明する。

【0028】本発明の静電潜像現像剤用キャリアの一形態を図1に示す。そのキャリア1は、マトリックス樹脂21中に樹脂微粒子22と、導電性微粉末23とを分散含有せしめた樹脂被覆層20を、芯材30上有する。

【0029】マトリックス樹脂と、樹脂微粒子の樹脂とは、製法や分子量等の違いによって、そのような形態に区分できるならば同じ種類であってもよいが、性能がより異なる材料によって、複数の機能をバランス良く達成する観点からは、異なる種類であることが好ましい。

【0030】樹脂微粒子は、マトリックス樹脂中に、被膜層の厚み方向、キャリア表面の接線方向にもできるだけ均一に分散しているのが好ましい。同時に被膜層のマトリックス樹脂も同様に均一であるのが好ましい。これ

によって、キャリア全体で帯電付与能、及びスパート防止機能が均一に働き、その機能が安定的に発揮できる。しかも、樹脂被膜層が長時間の使用によってその表面から磨耗していっても、未使用時と同様な表面組成を常に保つことができ、上記機能を長期間維持することが可能である。

【0031】マトリックス樹脂と、樹脂微粒子の樹脂とは、高い相溶性（つまり、マトリックス樹脂原料と樹脂微粒子の原料樹脂とを混ぜた場合には、それらが相分離しないことをいう）であることが、分散の均一性向上できることで好ましい。特に樹脂微粒子を一次粒子径で均一に分散させることができるので好ましい。

【0032】樹脂被覆層中に分散する樹脂微粒子は、熱可塑性樹脂粒子、熱硬化性樹脂粒子のいずれも用いることができる。その微粒子形態を作製するためには、後述するような適切な粒径が得られるならば、任意の方法が利用されてよい。なお、樹脂微粒子は、キャリア樹脂に混合分散する前に、微粒子形態となっていることが好ましい。その混合分散の均一性の確保や、分散の均一性の確認がしやすいからである。

【0033】樹脂微粒子は、所望するそれが担う機能に応じて、各種の樹脂から適宜選択すればよい。

【0034】熱可塑性樹脂の例としては、具体的には、ポリオレフィン系樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン；ポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニカルバゾール、ポリビニルエーテル及びポリビニルケトン；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；ステレン-アクリル酸共重合体；オルガノポリシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂又はその変性品；ポリエステル；ポリカーボネイト等が挙げられる。

【0035】熱硬化性樹脂の例としては、フェノール樹脂；アミノ樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂；エポキシ樹脂、等が挙げられる。

【0036】樹脂微粒子によって、キャリアの機械的な強度を向上させるためには、架橋した樹脂が使用されるが、比較的硬度を上げやすい熱硬化性樹脂粒子を用いることが好ましい。それは、例えば、以下のような方法で作製可能である。

【0037】サスペンション重合、乳化重合、懸濁重合などの重合方法を利用して粒状樹脂を製造する方法、モノマーもしくはオリゴマーを貧溶媒中に分散して、架橋反応を行いつつ表面張力により粒状化する方法、低分子成分と架橋剤とを溶融混練などにより、混合反応させた後、風力、機械力により、所定の粒度に粉碎する方法などが挙げられる。

【0038】樹脂微粒子の平均粒径は、0.1～2μm

であることが好ましい。より好ましくは0.2～1μmである。0.1μmより小さく、2μmより大きいと被膜層での分散が非常に悪く、2μmより大きいと被膜層からの脱落が生じ易く、本来の機能を維持できなくなる。

【0039】また、樹脂被覆層の平均厚みを1とした場合、樹脂微粒子の平均粒径は、通常、1以下、好ましくは0.8以下、より好ましくは、0.5以下とする。樹脂微粒子の分散が均一となりやすいからである。

【0040】本発明においては、架橋粒子の個数粒径分布はある程度の範囲に制御されていることが望ましい。具体的には、1/2×d<sub>50</sub>以下の粒径を有する微粒子の割合が20個数%以下、2×d<sub>50</sub>以上の粒径を有する微粒子の割合が20個数%以下であることが好ましい。なお、d<sub>50</sub>は、個数平均粒子径である。

【0041】1/2×d<sub>50</sub>以下の粒径を有する微粒子の割合が20個数%を越える場合には、小径の微粒子同士の凝集が数多く現れるために、被覆層の組成の均一性が低下する。更に、トナーへの接触帯電付与性が不安定にある。一方、2×d<sub>50</sub>以上の粒径を有する微粒子の割合が20個数%を越える場合には、被覆層からの逸脱が起きやすく、トナーへの帯電付与性が、現像剤の使用に伴って変化するようになるため、安定性が損なわれる。

【0042】なお、本発明において、微粒子の粒径分布は以下のようにして測定された値をいうものとする。走査型電子顕微鏡にて観察し、5000倍の倍率で写真撮影する。次いで、画像解析装置を用い、撮影した写真について疎水性無機微粒子と着色粒子を2値化処理した後、ランダムに選んだ疎水性無機微粒子約100個について円相当径より個数粒径分布を求める。このように、粒径分布の測定に供される疎水性無機微粒子は、一次粒子であるか二次粒子であるかを問わず、単位粒子として挙動しうる粒子である限り1個の粒子として取り扱うものとする。また、本発明において「個数平均粒径」とは、個数分布による累積が50%に達したときの粒径をいうものし、一般的に個数中位径といわれているものである。

【0043】樹脂微粒子の全量は、樹脂被覆層中に、通常1～50、好ましくは5～30、より好ましくは5～20容量%とする。

【0044】また、樹脂微粒子は、トナーに負帯電性を付与するものであることが必要であり、その構成成分として、電子供与性を有する原子を含むことが好ましい。

【0045】上記樹脂粒子を含む被膜層のマトリックス樹脂は、キャリアの被覆層として当業界で利用され得る任意の樹脂から、選択されてよい。その樹脂は、単独でも二種以上でもよい。

【0046】具体的には、ポリオレフィン系樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン；ポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポ

9

リビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、ポリビニカルバゾール、ポリビニルエーテル及びポリビニルケトン；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体；スチレン-アクリル酸共重合体；オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂又はその変性品；フッ素樹脂、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン；ポリエステル；ポリウレタン；ポリカーボネート；フェノール樹脂；アミノ樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアニン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂；エポキシ樹脂、等が挙げられる。

【0047】静電潜像現像用キャリアにおいては、マトリックス樹脂として、好ましくは臨界表面張力( $\gamma_c$ )で $35 \text{ dyn/cm}$ 以下、より好ましくは $30 \text{ dyn/cm}$ 以下の樹脂を用いる。このマトリックス樹脂によって、キャリア表面は低エネルギーとなり、その表面へトナーによるスペントを抑制できるからである。

【0048】臨界表面張力で $35 \text{ dyn/cm}$ 以下の樹脂としては、次に示すような樹脂が挙げられる。

【0049】ポリスチレン( $\gamma_c = 33 \text{ dyn/cm}$ )、ポリエチレン( $\gamma_c = 31 \text{ dyn/cm}$ )、ポリフッ化ビニル( $\gamma_c = 28 \text{ dyn/cm}$ )、ポリフッ化ビニリデン( $\gamma_c = 25 \text{ dyn/cm}$ )、ポリトリフルオロエチレン( $\gamma_c = 22 \text{ dyn/cm}$ )、ポリテトラフルオロエチレン( $\gamma_c = 18 \text{ dyn/cm}$ )、ポリヘキサフルオロプロピレン( $\gamma_c = 16 \text{ dyn/cm}$ )、等のものその他にフッ化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンと非フッ素化単量体のターポリマーのようなフルオロターポリマー等の臨界表面張力で $35 \text{ dyn/cm}$ 以下の樹脂が使用できる。

【0050】特に臨界表面張力で $30 \text{ dyn/cm}$ 以下を示すフッ素を含む樹脂、重合体及び又はシリコーン樹脂を含有するのが好適である。

【0051】樹脂被覆層中に混在させる導電性微粉末は、導電性を調整するために利用される。また、樹脂被膜にともなってキャリアは絶縁化され、現像時、現像電極として働きにくくなるので、特に黒ベタ部でエッジ効果が出る等、ソリッドの再現性に劣るが、それを改善する機能も有する。

【0052】導電性微粉末自身の導電性は、 $10^{10} \Omega \text{ cm}$ 以下が好ましく、 $10^9 \Omega \text{ cm}$ 以下がより好ましい。そのような範囲の導電性を持つ微粉末から、マトリックス樹脂の種類等に応じて、適宜選択すればよい。導電性微粉末の具体例としては、金、銀、銅のような金属や；カーボンブラック；更に酸化チタン、酸化亜鉛のような半導

$$\text{膜厚 (1)} = [\text{キャリア 1 個当たりの被覆樹脂量 (樹脂粒子を含む)} / \text{キャリ}$$

$$\text{ア 1 個当たりの表面積}] \div \text{被覆樹脂の平均比重}$$

10

電性酸化物；酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム粉末等の表面を酸化スズやカーボンブラック、金属で覆ったもの等が挙げられる。製造安定性、コスト、導電性の良さからカーボンブラックが好ましい。カーボンブラック種類としては特に制限されるものではなく公知のものが使用でき、特に好ましくは製造安定性のよいD B P (ジブチルフタレート)吸油量が $50 \sim 300 \text{ ml/g}$ の範囲のカーボンブラックが好ましい。なお、平均粒径は、 $0.1 \mu \text{m}$ 以下が好ましく、分散のためには一次粒子径が $50 \text{ nm}$ 以下が好ましい。

【0053】上記樹脂被覆層を、キャリア芯材の表面に形成する方法としては、代表的には、樹脂被覆層形成用原料溶液(溶剤中に、マトリックス溶液、樹脂微粒子、導電性微粉末を含む)を利用する。具体的には、例えば、キャリア芯材の粉末を、被膜層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被膜層形成用溶液をキャリア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアーにより浮遊させた状態で被膜層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニーダーコーター中でキャリア芯材と被膜層形成用溶液を混合し、溶剤を除去するニーダーコーター法が挙げられるが、本発明においてはニーダーコーター法が、特に好ましく用いられる。

【0054】被膜層形成用原料溶液に使用する溶剤は、該マトリックス樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類が使用できる。

【0055】樹脂微粒子は、溶剤中で既に微粒子状となっていることが好ましいので、樹脂微粒子は、溶剤に実質的に溶けないこと(溶剤不溶性)が好ましい。これによつて、樹脂微粒子は、樹脂被覆層中で、凝集せず、一次粒子の形態を保つ。

【0056】樹脂微粒子は、溶剤中に均一に分散していれば、形成される樹脂被覆層中でも、均一に分散されるので、そのように被膜層形成用原料溶液を調製することが好ましい。このような均一分散は、溶液であるので極めて容易に達成できる。例えば、その原料溶液全体を攪拌すれば十分である。

【0057】上記のようにして形成される樹脂被膜層の平均膜厚は、通常 $0.1 \sim 10 \mu \text{m}$ 、好ましくは $0.2 \sim 3 \mu \text{m}$ の範囲である。この樹脂被覆層平均厚みは、キャリア芯材の比重を $\rho_d$ 、キャリア芯材の平均粒径を $D$ 、コートした樹脂粒子を含む樹脂の平均比重を $\rho_c$ 、樹脂の全被覆量を $W_c$ としたとき、下記式によって簡単に計算される。

【0058】

$$\begin{aligned} & 11 \\ & = [4/3\pi \cdot (D/2)^3 \cdot \rho_D \cdot W_c] / [4\pi (D/2)^3] \\ & ] \div \rho_c \end{aligned}$$

$$= (1/6) \cdot (D \cdot \rho_D \cdot W_c / \rho_c)$$

本発明の静電潜像現像用キャリアにおいて用いられる芯材(キャリア芯材)としては、特に制限はなく、鉄、鋼、ニッケル、コバルト等の磁性金属、又は、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物、ガラスビーズ等が挙げられるが、磁気ブラシ法を用いる観点からは、磁性キャリアであるのが望ましい。キャリア芯材の平均粒径としては、一般的には $10\text{ }\mu\text{m} \sim 150\text{ }\mu\text{m}$ のものが用いられ、好ましくは $30\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0059】本発明の静電潜像現像用キャリアは、任意の種類の粒状のトナーと共に使用されて、静電潜像現像剤となる。

【0060】トナーの構成成分である着色剤と、結着樹脂とは、それらの種類に特に限定ではなく、着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーン・オキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー12、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:3などを代表的なものとして例示することができる。

【0061】結着樹脂としては、ステレン、クロロステレン等のステレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブレン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン等の単独重合体あるいは共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、ステレン-アクリル酸アルキル共重合体、ステレン-メタクリル酸アルキル共重合体、ステ

フェライト粒子

(平均粒径； $50\text{ }\mu\text{m}$ )

トルエン

ステレンメタクリレート共重合体

(臨界表面張力 $35\text{ dyn/cm}$ )

12

レンーアクリロニトリル共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンを例示することができる。更に、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン、ワックス類を挙げることができる。この中でも、特にポリエステルを接着樹脂とした場合、有効である。例えば、ビスフェノールAと多価芳香族カルボン酸とを主単量体成分とした重縮合物よりなる線状ポリエステル樹脂が好ましく使用できる。

【0062】また軟化点 $90 \sim 150^\circ\text{C}$ 、ガラス転移点 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 、数平均分子量 $2000 \sim 6000$ 、重量平均分子量 $8000 \sim 15000$ 、酸価 $5 \sim 30$ 、水酸基価 $5 \sim 40$ を示す樹脂が特に好ましく使用できる。

【0063】これらトナー粒子には、所望により公知の帶電制御剤、定着助剤等の添加剤を含有させてもよい。

【0064】以上説明したキャリア、及び現像剤を利用して、例えば、図2に示したような装置を利用して、画像を形成することができる。この装置では、照明801から原稿802に照射した反射光を、カラーCCD803により読み取って、画像処理装置804でY、M、Cの三色に色分解し、画像処理を加えて各色ごとに、最隣接画素の角度をかえた信号として、一色ずつ順番に、半導体レーザー805から光信号として出力する。その光信号を、光学系806を通して、予め帶電器807によって帶電された感光体808に露光して、画像部分が低電位となる静電潜像を作製する。上記の方法で得られた帶電した有色トナーとキャリアからなる現像剤A、B、C、Dを現像器809～812に仕込んで、現像バイアスを印加することで、有色トナーを静電気力によって感光体上に現像する。

【0065】現像されたトナーを、転写ドラム813に静電吸着された用紙814に、一色ずつ、転写コロトロン815で与えられた電界により転写する。これをY、M、Cの順に3回繰り返し、転写体上に3色重ねられたカラートナー像を得る。その後、定着器816によって加熱定着して、カラー画像を得た。

【0066】

【実施例】キャリアの製造

実施例1

キャリアA

100	重量部
14	重量部
1.5	重量部

13

## カーボンブラック

平均粒径 2.5 nm, DBP 値 71, 抵抗  $10^0 \Omega \text{cm}$  以下

(商品名 R 330R; キャボット社製) 0.15 重量部

## フェノール樹脂粒子

(平均粒径: 0.5 μm, トルエン不溶) 0.3 重量部

フェライト粒子を除く上記成分を 10 分間スターで分散し、被膜層形成液を調合した。

【0067】更に、この樹脂被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度 60°C において 30 分攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、樹脂被膜層を形成してキャリアを得た。(但し、キャリア樹脂被膜層を形成してキャリアを得た。)

## フェライト粒子

(平均粒径: 5.0 μm) 1.00 重量部

トルエン 1.4 重量部

## ステレンメタクリレート共重合体

(臨界表面張力 35 dyne/cm) 1.0 重量部

## パーフルオロアクリレート共重合体

(臨界表面張力 24 dyne/cm) 0.8 重量部

導電粉 [BaSO<sub>4</sub>] (平均粒径 0.2 μm, 抵抗 5~30 Ωcm)

(商品名 パストランータイプー I V; 三井金属社製)

0.4 重量部

## 架橋ナイロン樹脂粒子

(平均粒径: 0.3 μm, トルエン不溶) 0.2 重量部

フェライト粒子を除く上記成分をホモキサーで 10 分間分散し、被膜層形成液を調合した。更に、この樹脂被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度 60°C において 30 分攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、樹脂被膜層を形成してキャリアを得た。(但し、キャリア樹脂であるスチレンメタクリレート共重合体、パーフルオロアクリレート共重合体に導電粉をトルエンに希釈してサンドミルで分散しておいた。) 樹脂被覆層の平均厚みは、0.6 μm であった。

## フェライト粒子

(平均粒径: 4.5 μm) 1.00 重量部

トルエン 1.4 重量部

## パーフルオロアクリレート共重合体

(臨界表面張力 24 dyne/cm) 1.7 重量部

導電粉 [SnO<sub>2</sub>] (平均粒径 2.0 nm, 抵抗  $10^6 \sim 10^8 \Omega \text{cm}$ )

(商品名 S-1; 三菱マテリアル社製) 0.6 重量部

## 架橋メチルメタアクリレート樹脂粒子

(平均粒径: 0.3 μm, トルエン不溶) 0.3 重量部

フェライト粒子を除く上記成分を 10 分間スターで分散し、被膜層形成液を調合した。更に、この樹脂被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度 60°C において 30 分攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、樹脂被膜層を形成してキャリアを得た。(但し、キャリア樹脂であるスチレンメタクリレート共重合体、パーフルオロアクリレート共重合体に酸化錫をトルエンに希釈してサンドミルで分散しておいた。) 樹脂被覆層の平均厚みは、0.6 μm であった。

## フェライト粒子

(平均粒径: 4.5 μm) 1.00 重量部

トルエン 1.4 重量部

## パーフルオロアクリレート共重合体

(臨界表面張力 24 dyne/cm) 1.6 重量部

## カーボンブラック

14

脂であるスチレンメタクリレート共重合体にカーボンブラックをトルエンに希釈してサンドミルで分散しておいた。) 樹脂被覆層の平均厚みは、0.7 μm であった。

## 実施例 2

キャリア B

ト共重合体、パーフルオロアクリレート共重合体に酸化錫をトルエンに希釈してサンドミルで分散しておいた。) 樹脂被覆層の平均厚みは、0.6 μm であった。

## 実施例 4

キャリア D

15

平均粒径 30 nm, DBP 値 174, 抵抗  $10^9 \Omega \text{cm}$  以下

(商品名 VXC-72; キヤボット社製)

0.12 重量部

## 架橋メラミン樹脂粒子

(平均粒径; 0.3 μm, トルエン不溶) 0.3 重量部

フェライト粒子を除く上記成分を 10 分間スターーラーで分散し、被膜層形成液を調合した。更に、この樹脂被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度 60°C において 30 分攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、樹脂被膜層を形成してキャリアを得た（但し、キャリア樹脂であるパーフルオロアクリレート共重合体にカーボンブラックをトルエンに希釈してサンドミルで分散しておいた。）。樹脂被膜層の平均厚みは、0.6 μm であった。

## 比較例 1 (樹脂微粒子除去)

キャリア E

## フェライト粒子

(平均粒径; 4.5 μm)

100 重量部

トルエン

14 重量部

## パーフルオロアクリレート共重合体

(臨界表面張力 24 dyne/cm)

0.8 重量部

## メタクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレートの共重合体

(臨界表面張力 42 dyne/cm)

1.5 重量部

フェライト粒子を除く上記成分を 10 分間スターーラーで分散し、樹脂被膜層形成液を調合した。更に、この被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度 60°C において 30 分攪拌した後、減圧してトルエンを留去して、樹脂被膜層を形成してキャリアを得た。樹脂被膜層の平均厚みは、0.8 μm であった。

得た。樹脂被膜層の平均厚みは、0.8 μm であった。

比較例 4 (特開平 1-105264 号公報の技術に相当: 樹脂被膜層には、2種の樹脂使用。但し、分散樹脂微粒子なし)

キャリア H

## フェライト粒子

(平均粒径; 4.5 μm)

100 重量部

トルエン

14 重量部

## パーフルオロアクリレート共重合体

(臨界表面張力 24 dyne/cm)

1.6 重量部

カーボンブラック

(商品名 VXC-72; キヤボット社製)

0.12 重量部

## 未架橋メラミン樹脂

0.3 重量部

フェライト粒子を除く上記成分を 10 分間スターーラーで分散し、樹脂被膜層形成液を調合した。更に、この樹脂被膜層形成液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーにいれ、温度 60°C において 30 分攪拌した後、減圧してトルエンを留去した。その後、更に温度 150°C において 60 分攪拌して熱架橋させたメラミン樹脂を含む樹脂被膜層を形成してキャリアを得た（但し、キャリア樹脂であるパーフルオロアクリレート共重合体にカーボンブラックをトルエンに希釈してサンドミルで分散しておいた。）。樹脂被膜層の平均厚みは、0.7 μm であつた。また、この被膜層は、連続した 2 層になっていた。

## 現像剤の調製

上記実施例 1～4 および比較例 1～4 のキャリアそれぞれ 100 重量部を、トナー A 重量部と混合して 8 種類の現像剤を調製した。それぞれの現像剤を現像剤 1～8 (現像剤 5 ないし 8 は、比較用現像剤) とする。なお使用したトナーは、以下の製法で作製した 8 μm のマゼンタトナー (トナー A) である。

トナー A

100 重量%

状ポリエステル;  $T_g = 62^\circ\text{C}$ ,  $M_n = 4,000$  $M_w = 35,000$ , 酸価 = 12, 水酸価 = 25

レッド 57) 3 重量%

で粉碎した後、風力式分級機で分散して  $d_{50} = 8 \mu\text{m}$  の

## 線状ポリエステル樹脂

(テレフタル酸/ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物/シクロヘキサンジメタノールから得られた線

## マゼンタ顔料 (C. I. ピグメント

上記混合物をエクストルーダーで混練し、ジェットミル

17

マゼンタトナー粒子を得た。このマゼンタトナー粒子にシリカ（商品名R 9 7 2；日本アエロジル社製）を0.4 wt %ヘンシェルミキサーで添加してマゼンタトナー（トナーA）を得た。

## 画像形成及びその評価

これらの現像剤を使用して、電子写真複写機（商品名：

18

A-C o l o r 6 3 0、富士ゼロックス（株）製）によって中温中湿（22°C、55%RH）の環境下で10,000枚のコピーテストを行った。その結果を表1に示す。

## 【0068】

## 【表1】

樹脂コー トキャ リア	トナー	現像剤 No.	初期画像 (中温中湿環境)	初期		複写3000枚後		複写10000枚後	
				帯電量 ( $\mu$ C/g)	コピー 上カブ リ	帯電量 ( $\mu$ C/g)	コピー 上カブ リ	帯電量 ( $\mu$ C/g)	コピー 上カブ リ
A	A	1	エッジ効果なく良好	-22.1	○	-20.1	○	-21.1	○
B	A	2	エッジ効果なく良好	-23.5	○	-22.5	○	-20.8	○
C	A	3	エッジ効果なく良好	-20.2	○	-19.4	○	-18.2	○
D	A	4	エッジ効果なく良好	-24.5	○	-23.2	○	-23.0	○
E	A	5	エッジ効果なく良好	-18.0	○	-16.0	X	-13.0	XX
F	A	6	エッジ効果あり	-25.9	○	-20.6	○	-14.1	X
G	A	7	エッジ効果あり	-26.8	○	-26.8	○	-15.8	X
H	A	8	エッジ効果なく良好	-23.8	○	-26.8	○	-15.8	X

【0069】なお、表1中、帯電量は、CSG（チャージ・スペクトログラフ法）の画像解析による値である。カブリはコピーの目視による観察結果。

【0070】○は、カブリなし。Xは、カブリ多少あり。XXは、カブリが目立つ。実施例のキャリアを利用した現像剤1～4では、総じて画像濃度の変動や地汚れがなく、安定な画像が得られた。帯電量の初期と3000枚後、10,000枚後の帯電量を測定した。

【0071】しかし、比較例1ないし4をそれぞれ利用した現像剤5～8では徐々に帯電量が低下して、地カブ

トナーB

## 線状ポリエステル樹脂

(テレフタル酸／ビスフェノールA エチレンオキサイド付加物／シクロヘキサンジメタノールから得られた線状ポリエステル；Tg = 62°C、Mn = 4,000、Mw = 35,000、酸価 = 12、水酸価 = 25)

カーボンブラック（商品名モーガルL；キャボット社製）

上記混合物をエクストルーダーで混練し、体積粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し  $d_{50} = 9 \mu\text{m}$  の黒トナー粒子を得た。この黒トナー粒子にシリカ（商品名R 9 7 2；日本アエロジル社製）を0.4 wt %ヘンシェルミキサーで添加して黒トナー（トナーB）を得た。

## 画像形成及びその評価

リもでるようになり、機内トナー汚れもみられた。

【0072】また比較例2、3のキャリアを用いた現像剤6、7の場合はエッジ効果がはっきりみられた。

異なるトナーを使用した場合の評価：

## 現像剤調製

上記実施例1～4のキャリアそれぞれ100重量部を、トナー6重量部と混合して4種類の現像剤を調製した。それぞれの現像剤を現像剤9～12とする。

【0073】なお使用したトナーは、以下の製法で作製した9 μmの黒トナー（トナーB）である。

## 100重量%

これらの現像剤を使用して、電子写真複写機（A-C o l o r 6 3 0、富士ゼロックス（株）製）によって、中温中湿（22°C、55%RH）の環境下で10,000枚のコピーテストを行った。その結果を表2に示す。

## 【0074】

## 【表2】

## 6重量%

樹脂コー トキャ リア	トナー	現像剤 No.	初期画像 (中温中湿環境)	初期		複写3000枚後		複写10000枚後	
				帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	コピー 上カブ リ	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	コピー 上カブ リ	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	コピー 上カブ リ
A	B	9	エッジ効果なく良好	-22.1	○	-23.1	○	-21.1	○
B	B	10	エッジ効果なく良好	-23.5	○	-23.0	○	-20.5	○
C	B	11	エッジ効果なく良好	-21.2	○	-19.9	○	-18.2	○
D	B	12	エッジ効果なく良好	-23.0	○	-23.2	○	-21.8	○

【0075】本発明に係わる現像剤9～12では総じて画像濃度の変動や地汚れがなく、安定な画像が得られた。帯電量の初期と3000枚後、10,000枚後の帯電量を測定した。またエッジ効果もなく鮮明な画像が得られた。

#### 【0076】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の静電潜像現像用キャリアが、トナーへの適切且つ安定な帶電性を付与する能力に優れ、またそれを長期にわたって維持することが可能な耐久性を有する構造であって、しかもキャリア表面のトナーによるスペントが長期的に防止可能な構造を有しており、そのため、それを利用した現像剤、画像形成方法及び画像形成装置によって、中間調再現性に優れる等、良好な画質の電子写真画像を長期に維持できる。

【0077】また、本発明の静電潜像現像用キャリアの

製造方法によれば、上記キャリアの好適な形態を容易に製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

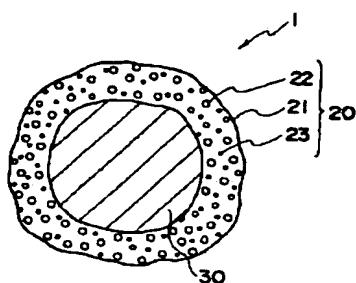
【図1】本発明の静電潜像現像用キャリアの一形態を示す模式図である。

【図2】本発明の画像形成装置の一形態を示す模式図である。

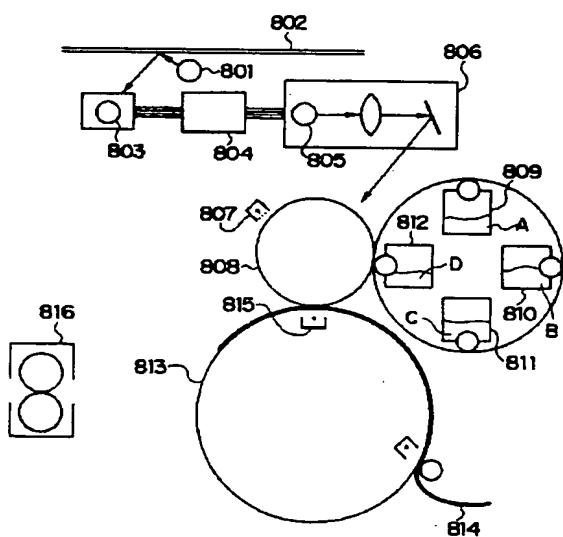
#### 【符号の説明】

- |    |            |          |
|----|------------|----------|
| 20 | 1          | キャリア     |
|    | 20         | 樹脂被覆層    |
|    | 21         | マトリックス樹脂 |
|    | 22         | 樹脂微粒子    |
|    | 23         | 導電性微粉末   |
|    | 30         | 芯材       |
|    | A, B, C, D | 現像剤      |
|    | 809～812    | 現像器      |

【図1】



【図2】



21

フロントページの続き

(72)発明者 高木 慎平  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼ  
ックス株式会社内

(72)発明者 高橋 左近  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼ  
ックス株式会社内

(72)発明者 水谷 則之  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼ  
ックス株式会社内

(56)参考文献 特開 平7-5725 (JP, A)  
特開 昭63-8651 (JP, A)  
特開 平5-341581 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.C1.?, DB名)  
G03G 9/113  
G03G 9/10

22